

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

**2 417 522**

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

A1

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21)

**N° 79 03980**

(54)

Perfectionnements aux compositions de caoutchouc vulcanisable.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). C 08 L 21/00.

(22)

Date de dépôt ..... 16 février 1979, à 14 h 47 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée au Japon le 17 février 1978, n. 16.431/1978  
au nom de la demanderesse.*

(41)

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande .....

B.O.P.I. — «Listes» n. 37 du 14-9-1979.

(71)

Déposant : Société dite : BRIDGESTONE TIRE COMPANY LIMITED, résidant au Japon.

(72)

Invention de :

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : S.A. Fedit-Loriot (Cabinet Guerbilsky), 38, avenue Hoche, 75008 Paris.

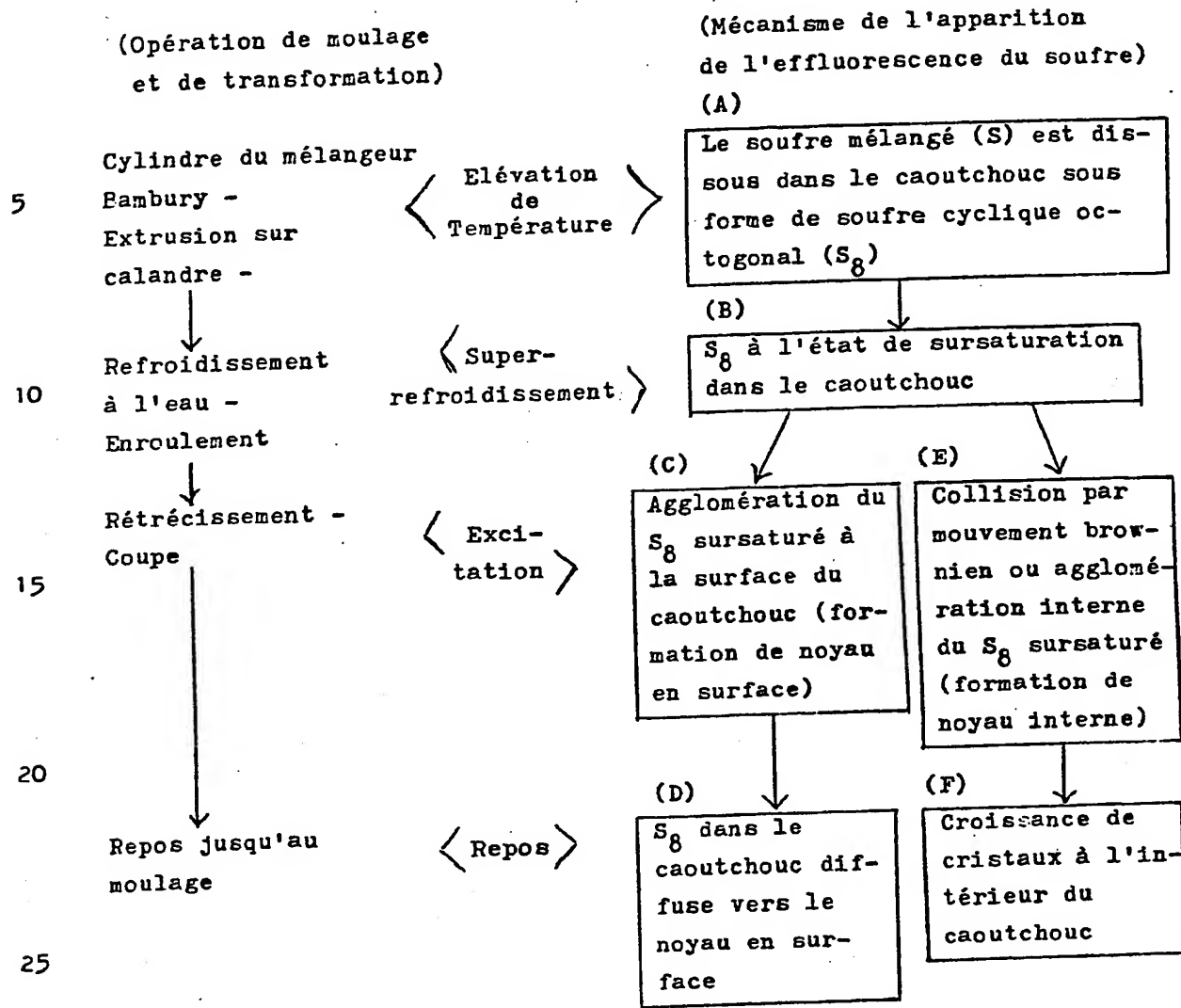
L'invention concerne une composition de caoutchouc vulcanisable dont l'effluorescence du soufre est améliorée, et plus particulièrement une composition de caoutchouc améliorée obtenue en maintenant le soufre en sursaturation dans ladite composition, à l'état de dispersion.

Dans la préparation de produits de caoutchouc, tels que les pneus, les courroies, etc... il est souvent nécessaire de faire adhérer le caoutchouc au caoutchouc, ou à des matières différentes, telles qu'un métal ou des fibres organiques, et il est bien connu que l'adhérence du caoutchouc non vulcanisé affecte la transformation et la productivité.

L'une des causes de la diminution de l'adhérence du caoutchouc non vulcanisé provient de l'apparition de matières étrangères, d'une adhérence beaucoup plus faible que celle propre au caoutchouc non vulcanisé, dans des portions ou dans la totalité de la zone d'adhérence du caoutchouc non vulcanisé, due à une conservation prolongée, etc., qui réduit ainsi une zone de mouillage entre chaque matière en contact et se traduit par l'apparition du phénomène dit d'effluorescence. En particulier, le phénomène d'effluorescence du soufre, utilisé comme agent de vulcanisation, diminue considérablement l'adhésivité et le pouvoir collant du caoutchouc non vulcanisé, et il est donc hautement désirable et indispensable d'améliorer l'effluorescence du soufre dans les compositions de caoutchouc.

L'examen de l'état du soufre dans le caoutchouc au cours du processus de sa préparation, à l'aide d'un micro-analyseur aux rayons X, d'un microscope optique, d'un microscope électronique et d'un microscope à balayage électronique, permet d'établir une relation entre le mécanisme d'apparition d'effluorescence du soufre et les opérations individuelles suivantes de préparation.

En vue de régler l'effluorescence du soufre, sur la base des observations indiquées ci-après, on constate que selon les procédés connus, on emploie, par exemple, du soufre insoluble, comme décrit dans le brevet japonais N° 13075/61, ou un donneur de soufre, comme décrit dans les brevets japonais N° 6096/72 et 6498/72, pour empêcher la dissolution du soufre mélangé sous forme de structure cyclique octogonale ( $S_8$ ), dans le caoutchouc, autant que possible,



30 lorsqu'on élève la température, ou pour empêcher le  $S_8$  dissous dans le caoutchouc d'être amené à un état sursaturé et de précipiter par super-refroidissement, en se référant aux mécanismes (A) et (B) d'apparition de l'effluorescence du soufre. Toutefois, étant donné que la

35 température de transition du soufre insoluble à l'état  $S_8$  est d'environ 105 à 110°C, il est nécessaire de diminuer la vitesse de calandra-

ge ou d'extrusion, pour que la température ne dépasse pas cette température de transition, particulièrement dans le calandrage ou l'extrusion de caoutchouc de haut module d'élasticité. Il en résulte non seulement un abaissement de la productivité, mais encore une détérioration désavantageuse du pouvoir de dispersion du soufre insoluble lui-même.

5 D'autre part, l'emploi de donneur de soufre pose un problème de coût et il a donc été très difficile, jusqu'à présent, de régler pratiquement et efficacement l'effluorescence du soufre.

Alors que les mécanismes (C) et (D) d'apparition de l'effluorescence du soufre sont promus par la quantité et les conditions d'excitation et de température de repos, au cours des opérations, la formation de noyaux de soufre et la croissance de cristaux sur la surface du caoutchouc, représentatifs du phénomène d'effluorescence, relèvent d'un processus de diffusion dans lequel le soufre en sursaturation

15 se propage sur la surface du caoutchouc ou à travers l'intérieur du caoutchouc et commence à s'agglomérer et à croître autour du noyau. En raison de ces constatations, la présente invention est basée sur la réaction de  $S_8$  dans le caoutchouc, avec un agent tensio-actif, pour disperser et stabiliser  $S_8$ .

L'invention a pour objet une composition de caoutchouc vulcanisable dont l'effluorescence du soufre est améliorée, obtenue par addition d'un agent tensio-actif à une composition de caoutchouc à laquelle on a mélangé du soufre, comme agent de vulcanisation, dans la proportion de 0,5 à 10 parties en poids, pour 100 parties en poids

25 du caoutchouc, qui peut être un caoutchouc naturel ou synthétique ou leur mélange, pour maintenir le soufre en sursaturation dans un état de dispersion à l'intérieur de la composition de caoutchouc vulcanisable.

L'agent tensio-actif convenant à la présente invention présente de fortes propriétés lipophiles, compatibles avec le caoutchouc, correspondant à une valeur HL (équilibre hydrophile-lipophile) de 1 à 8, de préférence de 2 à 8, qui représente le rapport entre les groupes hydrophiles et lipophiles ; des exemples de tels agents tensio-actifs sont donnés par les esters des acides oléique, stéarique, palmitique, laurique avec le sorbitanne, les esters des acides oléique et

35 stéarique avec le polyoxyéthylène, le polyoxyéthylène-nonylphénol, le stéarate et le laurate de diéthylène glycol, etc.

Si la valeur HL est inférieure à 1, l'affinité de l'agent tensio-actif envers le caoutchouc est tellement élevée qu'il est à peine adsorbé à l'interface entre le caoutchouc et le soufre et qu'il est dissous dans le caoutchouc, tandis que si cette  
5 valeur est supérieure à 8, l'affinité envers le caoutchouc est tellement faible que la quantité d'agent adsorbée est faible, en raison d'une adsorption partielle à l'interface entre le caoutchouc et le soufre, de sorte qu'on ne peut obtenir un état stable avant une longue durée.

Selon l'invention, on ajoute l'agent tensio-actif dans la  
10 proportion de 0,1 à 150% en poids, de préférence 0,5 à 100% en poids, par rapport au soufre ajouté comme agent de vulcanisation. Si on ajoute moins de 0,1% en poids, cette quantité n'est pas suffisante pour obtenir une adsorption monomoléculaire à l'interface entre tout le soufre et le caoutchouc, tandis que si on en ajoute plus de 150% en poids,  
15 les propriétés physiques du caoutchouc sont altérées.

Selon l'invention, l'énergie mise en oeuvre est élevée, en raison de la cristallisation du soufre, et la stabilisation par dispersion du soufre est difficile pendant une longue durée. L'invention convient donc aux cas où la durée d'excitation à la surface du caoutchouc  
20 est limitée à l'opération de refroidissement et au début de l'opération de repos, telle que celle de l'extrusion dans le processus de préparation du caoutchouc.

On peut mélanger aux compositions de caoutchouc de l'invention d'autres ingrédients que le soufre, comme d'autres agents de vulcanisation usuels, des accélérateurs de vulcanisation, des promoteurs de vulcanisation, des agents de ramollissement, des antioxydants, des charges  
25 de renforcement, etc.

On peut, selon la présente invention, utiliser diverses sortes de caoutchoucs synthétiques, comme les caoutchoucs de polyisoprène, de polybutadiène, de copolymère styrène-butadiène, de copolymère acrylonitrile-butadiène, de copolymère éthylène-propylène, de butyle et autres  
30 caoutchoucs semblables.

L'agent tensio-actif ajouté aux compositions de caoutchouc selon l'invention, ne produit aucun effet sensible sur les propriétés  
35 physiques des caoutchoucs non vulcanisés et vulcanisés.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui suit de plusieurs exemples non limitatifs de divers modes

de réalisation de l'invention.

Exemples 1 à 11

5 Les diverses compositions de caoutchouc indiquées au tableau 1 sont malaxées, extrudées à travers une filière froide d'environ 15,24 cm pour tubes, refroidies à l'eau, excitées par une opération de rétrécissement, puis laissées au repos pendant 1 à 3 jours. On détermine l'effluorescence du soufre par photographie au microscope optique, et on mesure la zone d'effluorescence avec un analyseur d'image (vendu sous la dénomination commerciale de "Omuricon" par la Société dite Shimazu  
10 Seisakusho Ltd), pour mesurer le taux d'effluorescence pour la surface du caoutchouc.

Les propriétés physiques des diverses compositions de caoutchouc, vulcanisé ou non, sont déterminées suivant les normes JIS K6300 et JIS K6301 et les résultats obtenus sont donnés au tableau 1.

15 Ces résultats montrent que les compositions de caoutchouc de l'invention, contenant un agent tensio-actif, présentent une grande amélioration de l'effluorescence de soufre, et, qu'en outre, les propriétés physiques des caoutchoucs vulcanisés et non vulcanisés ne sont pas sensiblement modifiées, par comparaison à celles de compositions  
20 de caoutchouc ne contenant pas d'agent tensio-actif.

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux exemples décrits ; elle est susceptible de nombreuses variantes accessibles à l'homme de l'art, sans qu'on s'écarte pour cela de l'esprit de l'invention.

Tableau 1 (1/4)

Composition	Mélange No. 1 (Exemple comparatif)	2 (Exemple)	3 (Exemple)	4 (Exemple)	5 (Exemple)	6 (Exemple comparatif)
Caoutchouc naturel	100	100	100	100	100	100
Noir de carbone HAF	50	50	50	50	50	50
Acide stéarique	2	2	2	2	2	2
Blanc de zinc	5	5	5	5	5	5
Antioxydant P (x1)	1	1	1	1	1	1
Accélérateur de vul- canisation Nobs (x2)	1	1	1	1	1	1
Soufre	4	4	4	4	4	4
Soufre insoluble						
Triester de l'acide oléique et du sor- bitane		1,5				
Monoester de l'acide stéarique et du sorbitane			1,5			
Monoester de l'acide palmitique et du sorbitane				1,5		
Stéarate de poly- éthylène					1,5	
Polyoxyéthylène nonylphénol						1,5
Valeur HL de divers agents tensio-actifs		1,8	4,7	6,7	8,0	9,5

Tableau 1 (2/4)

Mélange No.	7	8	9	10	11
Composition	(Exemple comparatif)	(Exemple)	(Exemple)	(Exemple)	(Exemple)
Caoutchouc naturel	100	100	100	100	100
Noir de carbone HAF	50	50	50	50	50
Acide stéarique	2	2	2	2	2
Blanc de zinc	5	5	5	5	5
Antioxydant P (#1)	1	1	1	1	1
Accélérateur de vulcanisation Nobs (#2)	1	1	1	1	1
Soufre					
Soufre insoluble	7	7	7	7	7
Triester de l'acide oléique et du sorbitane		1,5			
Monoester de l'acide stéarique et du sorbitane			1,5		
Monoester de l'acide palmitique et du sorbitane				1,5	
Stéarate de polyéthylène					1,5
Polyoxyéthylène nonylphénol					
Valeur HL des divers agents tensio-actifs		1,8	4,7	6,7	8,0



Tableau 1 (3/4)

Mélange No.	1	2	3	4	5	6
Composition	(Exemple comparatif)	(Exemple)	(Exemple)	(Exemple)	(Exemple)	(Exemple comparatif)
Résultats						
Taux d'effluorescence (%) après repos d'1 jour	8,0	3,9	2,7	3,0	3,5	5,6
après repos de 3 jours	13,5	11,6	4,6	5,1	5,9	12,0
Viscosité Mooney (ML <sub>1</sub> W <sub>4</sub> )	83		82	82	82	
Temps de roussissement Mooney (mn)	18		17	18	18	
Dureté (degrés)	63		62	62	62	
Resilience (%)	52		51	53	52	
Allongement (%)	450		460	450	470	
Module 100% (kg/cm <sup>2</sup> )	30		29	30	30	
Module 200% (kg/cm <sup>2</sup> )	134		130	132	132	
Résistance à la traction (kg/cm <sup>2</sup> )	240		250	240	240	

x1 N,N'-diphényl - p - phénylènediamine  
 x2 N-oxydiéthylène-2-benzothiazylsulfénamide  
 x3 Vendu par Stauffer Chemical (CRISTEX)

Tableau 1 (4/4)

Mélange No	7 (Exemple comparatif)	8 (Exemple)	9 (Exemple)	10 (Exemple)	11 (Exemple)
Résultats					
Taux d'effluorescence (%) après repos d'1 jour après repos de 3 jours	10,0 15,0	7,0 13,0	7,3 12,0	8,0 13,0	8,2 13,2
Viscosité Mooney (ML <sub>1+4</sub> )	75	74	75	75	75
Temps de roussissement Mooney (mn)	10	9	9	8	10
Dureté (degrés)	74	74	73	73	73
Réilience (%)	48	49	48	49	49
Allongement (%)	270	265	270	275	272
Module 100% (kg/cm <sup>2</sup> )	53	52	54	52	53
Module 200% (kg/cm <sup>2</sup> )	132	130	132	135	130
Résistance à la traction (kg/cm <sup>2</sup> )	200	205	202	210	215

REVENDICATIONS

1. Composition vulcanisable de caoutchouc dont l'effluorescence du soufre est améliorée, caractérisée en ce qu'on ajoute un agent tensio-actif à une composition de caoutchouc à laquelle on a mélangé du soufre comme agent de vulcanisation, dans la proportion de 0,5 à 10 parties en poids, pour 100 parties en poids du caoutchouc, qui peut être un caoutchouc naturel ou synthétique, ou leur mélange, pour maintenir le soufre en sursaturation à l'état de dispersion dans ladite composition de caoutchouc vulcanisable.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent tensio-actif a une valeur HL de 1 à 8, qui représente un rapport d'équilibre entre ses groupes hydrophiles et lipophiles.
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'agent tensio-actif est un ester des acides oléique, stéarique, palmitique ou laurique avec le sorbitanne, ou d'un ester des acides oléique ou stéarique avec le polyoxyéthylène, ou le polyoxyéthylène nonylphénol, ou le stéarate ou le laurate de diéthylène glycol.
4. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'on ajoute 0,5 à 150% en poids de l'agent tensio actif, par rapport au soufre, ajouté comme agent de vulcanisation.

Republic of France	11) No. of publication: <b>2 417 522</b> (to be used for reproduction orders)
National Institute of Industrial Property	
PARIS	
A1	

## REQUEST FOR PATENT

21)

**No. 79 03980**

54) Improvements to the compositions of vulcanisable rubber
51) International Classification (Int Cl.2). <b>C 08 L 21/00</b>
22) Date of registration.....16 February 1979, a 2:47 pm
33)32)31) Prior Claim: Request for patent was registered in Japan on 17 February 1978, n, 16.431/1978 in the name of the plaintiff
41) Date for putting this request to public use.....B.O.P.I – “Lists” n 37 of 14 sept 1979
71) Requestor: Company named: BRIDGESTONE TIRE COMPANY LIMITED, resident of Japan
72) Invention of:
73) Holder: Same as 71)
74)Representing Agent: Public Company Fedit-Loriot (Guerbilsky Agency), 38 Avenue Hoche, 75008 Paris

This invention concerns a composition of vulcanisable rubber in which the efflorescence of sulfur is improved, and more particularly an improved composition of rubber obtained by holding sulfur in super saturation in the aforementioned composition at the state of dispersion.

In the preparation of rubber products, such as tires, belts, etc...it is often necessary to make the rubber adhere to rubber, or to different materials such as metal or organic fibers, and it is well known that the adhesion of non-vulcanized rubber affects the transformation and the productivity.

One of the causes of the reduction of adhesion of non-vulcanized rubber comes from the appearance of foreign materials, of an adhesion property much weaker than that of non-vulcanized rubber, in the portions and in the totality of the zone of adhesion of non-vulcanized rubber, due to a prolonged conservation, etc....which thus reduces a zone of anchoring between each material in contact and translates itself in the appearance of the phenomenon called efflorescence. In particular, the phenomenon of the efflorescence of the sulfur, used as an agent of vulcanization, considerably reduces the adhesiveness and the sticking power of the non-vulcanized rubber, and it is then highly desirable and indispensable to improve the efflorescence of sulfur in compositions of rubber.

The examination of the state of sulfur in the rubber during the course of the process of its preparation, with the aid of an x-ray micro-analyzer, an optical microscope, an electron microscope, and a scanning electron microscope, permits the establishment of a link between the mechanism of the appearance of efflorescence of the sulfur and the individual processes following the preparation.

With a view towards regulating the efflorescence of sulfur on the basis of the observations indicated below, it can be noted that according to the known processes, you can use, for example, insoluble sulfur as described in Japanese Patent No 13075/61, or a sulfur donor as described in Japanese Patents no 6096/72 and 6498/72 in order to prevent the dissolution of sulfur combined under the form of cyclic octagonal structure (S<sub>8</sub>) , in the rubber, as much as possible.....

(Process of molding and transformation)		(Mechanism for the appearance of the efflorescence of sulfur)
Cylinder of the Bambury Mixer- Extrusion on the calander	<Elevation of Temperature>	(A) <div data-bbox="363 737 630 1003" style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 10px auto; width: fit-content;">The mixed sulfur (S) is dissolved in the rubber under the cyclic octagonal form (S8)</div>
↓		↓
Cooling of the water – Rolling	<Super-cooling>	(B) <div data-bbox="753 600 896 932" style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 10px auto; width: fit-content;">S8 is in the state of super saturation in the rubber</div>
↓		↙ ↘

Shrinking – Cutting		<div data-bbox="220 936 253 978">(C)</div> <div data-bbox="261 804 570 1024">                     Agglomeration of super saturated S8 at the surface of the rubber (formation of pockets on the surface)                 </div>	<div data-bbox="220 604 253 646">(E)</div> <div data-bbox="261 499 610 737">                     Collision by Brownian movement or internal agglomeration of the supersaturated S8 (formation of internal pockets)                 </div>
Rest until molding	<Rest>	<div data-bbox="773 936 805 978">(D)</div> <div data-bbox="813 804 1000 989">                     S8 in the rubber diffuses towards the pockets                 </div>	<div data-bbox="773 604 805 646">(F)</div> <div data-bbox="813 499 1000 674">                     Growth of crystals in the interior of the rubber                 </div>

...when the temperature is raised, or in order to prevent the S8 dissolved in the rubber to bring about a super saturated state and to precipitate by super cooling, while referring to the mechanisms (A) and (B) of the appearance of sulfur. However, given that the temperature of transition of insoluble sulfur to the S8 state is around 105° to 110 °C it is necessary to reduce the speed of calendering...

...or extrusion, so that the temperature does not exceed this transition temperature, particularly in the calendaring or extrusion of the rubber at the highest module of elasticity. This results in not only a lowering of the productivity but also a disadvantageous deterioration in the power of dispersion of the insoluble sulfur itself. On the other hand, the use of a sulfur donor poses a problem of cost, and it has been very difficult up to the present to practically and effectively regulate the efflorescence of sulfur.

While mechanisms (C) and (D) of the appearance of efflorescence of sulfur are brought about by the quantity and conditions of excitation and of resting temperature, during the course of the process, the formation of pockets of sulfur and the growth of crystals on the surface of the rubber, representative of the phenomenon of efflorescence, going back to the process of diffusion in which super saturated sulfur propagates on the surface of the rubber or throughout the interior of the rubber and begins to group together and to grow around the pockets. Given these findings, this invention is based on the reaction of S<sub>8</sub> in the rubber with a tensio-active agent, in order to disperse and stabilize the S<sub>8</sub>.

The goal of this invention is a composition of vulcanisable rubber in which the efflorescence of sulfur is improved, obtained by adding a tensio-active agent to the composition of rubber to which sulfur has been added as an agent of vulcanization in a proportion of 0.5 to 10 parts per weight for 100 parts per weight of rubber, which can be either natural rubber or synthetic or a combination, in order to maintain the sulfur in super saturation during the state of dispersion in the interior of the composition of vulcanisable rubber.

The tensio-active agent suitable to this invention shows strong lipophilic properties, compatible with rubber, corresponding to an HL value (equilibrium hydrophilic-lipophilic) of 1 to 8, preferably 2 to 8, which represents the connection between hydrophilic and lipophilic groups. Examples of such tensio-active agents are given as esters of oleic, stearic, palmitic, lauric acid with sorbitan, the esters of oleic and stearic acids with polyoxyethylene, polyoxyethylene-nonylphenol, stearate and laurate of diethylene glycol, etc.



If the HL value is less than 1, the affinity of the tensio-active agent towards the rubber is so greatly elevated that it is hardly absorbed in the interface between the rubber and the sulfur and it is dissolved in the rubber. While if this value is greater than 8, the affinity towards the rubber is so greatly weakened so that the quantity of the agent absorbed is weak, because of a partial absorption at the interface between the rubber and the sulfur, of a kind that a stable state can not be obtained without a long duration.

According to this invention, the tensio-active agent is added in the proportion of 0.1 to 150% in weight, preferably 0.5 to 100% in weight, with regards to the sulfur added as an agent of vulcanization. If less than 0.1 % in weight is added, this quantity is not sufficient to obtain a monomolecular absorption in the interface between all the sulfur and the rubber. While if more than 150% in weight is added, the physical properties of the rubber are altered.

According to the invention, the energy put into action is raised because of the crystallization of sulfur, and the stabilization by dispersion of the sulfur is difficult during a long duration. The invention then agrees with the cases where the duration of excitation at the surface of the rubber is limited by the action of cooling and at the beginning of the process of resting, as that of the extrusion in the process of preparation of the rubber.

Other ingredients besides sulfur can be added to the compositions of rubber in this invention, such as other usual agents of vulcanization, accelerators of vulcanization, promoters of vulcanization, agents of softening, antioxidants, strengthening charges, etc.

According to this invention, various types of synthetic rubbers can be used, such as rubbers made of polysoprene, polybutadiene, co-polymer styrene-butadiene, co-polymer acrylo-nitrile-butadiene, co-polymer ethylene-propylene, butyle and other similar rubbers.

The tensio-active agent added to the compositions of rubber according to this invention, does not produce any real effect on the physical properties of vulcanized and non-vulcanized rubbers.

The invention will be better including the reading of the detailed description which follows of several examples not limited to the various methods...

...of realization of the invention.

#### Examples 1 to 11

The various compositions of rubber indicated in table 1 are mixed, extruded across a cold die of the size 15.24 cm for tubes, cooled by water, excited by a process of shrinking, then left to rest for a duration of 1 to 3 days. The efflorescence was determined by photography through use of an optical microscope, and the zone of efflorescence was measured with an image analyzer (sold under the commercial name of "Orunicon" by the company called Shimazu Seisakusho Ltd), to measure the rate of efflorescence for the surface of the rubber.

The various physical properties of the composition of rubber, vulcanized and non-vulcanized, were determined following the norms JIS K6300 and JIS K6301 and the results obtained are given in table 1.

These results show that the compositions of rubber in this invention, containing a tensio-active agent, present a large improvement in the efflorescence of sulfur, and, in addition, the physical properties of rubbers (vulcanized and non-vulcanized) are not appreciably modified, by comparison to those compositions not containing a tensio-active agent.

That being said, the invention is not at all limited to the examples described; it is adaptable to numerous variants accessible to experts, without moving away from the spirit of the invention.

<b>Table 1 (1/4)</b>						
Composition\mixture #	1 (comparative example)	2 (example)	3 (example)	4 (Example)	5 (exampled)	6 (Comparative Example)
Natural rubber	100	100	100	100	100	100
Carbon black HAF	50	50	50	50	50	50
Stearic Acid	2	2	2	2	2	2
Zinc Oxide	5	5	5	5	5	5
Antioxidant P (x1)	1	1	1	1	1	1
Accelerator of vulcanization NOBS (x2)	1	1	1	1	1	1
Sulfur	4	4	4	4	4	4
Insoluble Sulfur						
Tri-ester of Oleic acid and sorbitan		1.5				
Mono-ester of stearic acid and sorbitan			1.5			
Mono-ester of palmic acid and sorbitan				1.5		
Stearate of polyethylene					1.5	
Polyoxyethylene nonylphenol						1.5
HL value of various tensio-active agents	X	1.8	4.7	6.7	8.0	9.5

<b>Table 1 (2/4)</b>					
Composition\mixture #	7 (comparative example)	8 (example)	9 (example)	10 (Example)	11 (exampled)
Natural rubber	100	100	100	100	100
Carbon black HAF	50	50	50	50	50
Stearic Acid	2	2	2	2	2
Zinc Oxide	5	5	5	5	5
Antioxidant P (x1)	1	1	1	1	1
Accelerator of vulcanization NOBS (x2)	1	1	1	1	1
Sulfur					
Insoluble Sulfur	7	7	7	7	7
Tri-ester of Oleic acid and sorbitan		1.5			
Mono-ester of stearic acid and sorbitan			1.5		
Mono-ester of palmic acid and sorbitan				1.5	
Stearate of polyethylene					1.5
Polyoxyethylene nonylphenol					
HL value of various tensio-active agents	X	1.8	4.7	6.7	8.0

<b>Table 1 (3/4)</b>						
Composition\mixture #	1 (comparative example)	2 (example)	3 (example)	4 (Example)	5 (example)	6 (Comparative example)
Results						
Efflorescence Rate (%) after 1 days rest	8.0	3.9	2.7	3.0	3.5	5.6
After 3 days rest	13.5	11.6	4.6	5.1	5.9	12.0
Mooney Viscosity (ML 1x4)	83		82	82	82	
Time of Mooney Rolling (mn)	18		17	18	18	
Hardness (degrees)	63		62	62	62	
Strength (%)	52		51	53	52	
Extension (%)	450		460	450	470	
100% Module (kg/cm2)	30		29	30	30	
200% Module (kg/cm2)	134		130	132	132	
Resistance to tension (kg/cm2)	240		250	240	240	

X1 N, N1-diphenyl-p-phenylenediamine  
X2 N-oxydiethylene-2-benzothiazylsulfenamide  
X3 Sold by Stauffer Chemical (CRYSTEX)

<b>Table 1 (4/4)</b>					
Composition\mixture #	7 (comparative example)	8 (example)	9 (example)	10 (Example)	11 (example)
Results					
Efflorescence Rate (%) after 1 days rest	10.0	7.0	7.3	8.0	8.2
After 3 days rest	15.0	13.0	12.0	13.0	13.2
Mooney Viscosity (ML 1x4)	75	74	75	75	75
Time of Mooney Rolling (mn)	10	9	9	8	10
Hardness (degrees)	74	74	73	73	73
Strength (%)	48	49	48	49	49
Extension (%)	270	265	270	275	272
100% Module (kg/cm2)	53	52	54	52	53
200% Module (kg/cm2)	132	130	132	135	130
Resistance to tension (kg/cm2)	200	205	202	210	215

### Claims

1. Composition of vulcanisable rubber in which the efflorescence of sulfur is improved, characterized in that a tensio-active agent is added to a composition of rubber to which sulfur has been added as an agent of vulcanization in the proportion of 0.5 to 10 parts weight for 100 parts weight of rubber, which can be natural or synthetic or a mixture, in order to maintain the sulfur in super saturation at the state of dispersion in the aforementioned composition of vulcanisable rubber.
2. Composition according to claim 1 characterized in that the tensio-active agent has an HL value from 1 to 8, which represents a relationship of the equilibrium of the hydrophilic and lipophilic groups.
3. Composition according to claim 2 characterized in that the tensio-active agent is an ester of oleic, stearic, palmitic, or lauric acid with sorbitan, or an ester of oleic or stearic acid with polyoxyethylene, or polyoxyethylene nonylphenol, or stearate or laurate of diethylene glycol.
4. Composition according to claim 1, characterized in that 0.5 to 150% in weight of the tensio-active agent can be added, in relation to the sulfur which has been added as an agent of vulcanization.